

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-147793

(43)Date of publication of application : 26.05.2000

(51)Int.Cl.

G03F 7/42
 G03F 7/30
 H01L 21/027
 H01L 21/3065
 H01L 21/306
 // C23F 1/00

(21)Application number : 10-321876

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP
 SHIMADA PHYS & CHEM IND CO
 LTD

(22)Date of filing : 12.11.1998

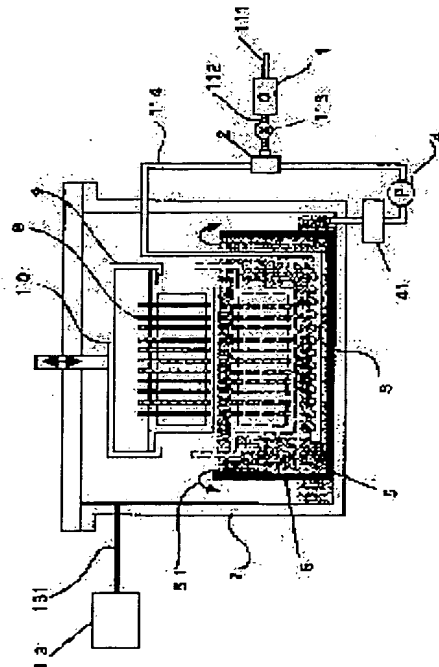
(72)Inventor : OYA IZUMI
 NODA SEIJI
 MIYAMOTO MAKOTO
 KUZUMOTO MASAKI
 OMORI MASASHI
 KATAOKA TATSUO

(54) METHOD FOR REMOVING PHOTORESIST FILM AND APPARATUS THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To remove photoresist films by a method capable of reducing the amount of raw material used and cost for ventilation equipment, less liable to adversely affect the environment and having high removal efficiency.

SOLUTION: Substrates 8 each having a photoresist film are arranged in a hermetically sealed system so that the surfaces of the substrates 8 can be brought into contact with a photoresist film removing solution and ozone is allowed to exist near the surface of the solution in the form of gas and/or dissolved gas. The relative position of the surfaces of the substrates 8 and the surface of the solution is varied to decompose and remove the photoresist films. The relative position is continuously or intermittently varied in an arbitrary range from a position at which the bottoms of the substrates 8 present above the surface of the solution to a position at which the tops of the substrates 8 present under the surface of the solution.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

BEST AVAILABLE COPY

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The substrate front face which has the photoresist film in the sealed system is arranged so that a photoresist film removal solution can be contacted. And it is made to exist in the condition of having made ozone mixing in gas and/or a solution near the oil level of this solution. It is the photoresist film removal approach of changing the relative position of said substrate front face and oil level of said solution, and disassembling and removing the photoresist film. The photoresist film removal approach characterized by changing said relative position intermittently in succession in the range of the arbitration from the location where a substrate pars basilaris ossis occipitalis exists on the oil level of said solution to the location which has the substrate upper part under the oil level of said solution.

[Claim 2] The photoresist film removal approach according to claim 1 characterized for ozone and a photoresist film removal solution by coincidence or supplying separately into the system which a photoresist film removal solution is chosen from pure water, aqueous acids, an alkaline water solution, or an organic solvent, and was sealed.

[Claim 3] The photoresist film removal approach according to claim 2 which supplies ozone and a photoresist film removal solution to coincidence by making ozone mix into a photoresist-film removal solution.

[Claim 4] The photoresist film removal approach according to claim 1 to 3 which controls change of said relative position by moving a substrate.

[Claim 5] The photoresist film removal approach according to claim 1 to 3 which controls change of said relative position by carrying out the variation rate of the oil level of a photoresist film removal solution.

[Claim 6] The photoresist film removal approach according to claim 1 characterized by using an ozone content photoresist film removal solution, and giving supersonic vibration further in said sealed system.

[Claim 7] The photoresist film removal approach which is the photoresist film removal approach which follows the front face of the substrate which has the photoresist film in the sealed system, or supplies intermittently ozone according to claim 2 or 3 and a photoresist film removal solution to it, and is characterized by supplying a photoresist film removal solution intermittently in succession with a spraying gestalt.

[Claim 8] The photoresist film removal approach according to claim 1 or 7 characterized by carrying out a reuse after collecting photoresist film removal solutions and adjusting again.

[Claim 9] The ozone gas supply line which has a nozzle for injecting ozone gas in the reaction vessel which puts a photoresist film removal solution into the interior of a well-closed container, and this photoresist film removal solution, The substrate cassette for arranging and fixing the substrate which has the photoresist film on a front face so that the oil level of said solution may be contacted, The processing tub for collecting and processing the cassette migration device for moving this substrate cassette and ozone gas, and/or a photoresist film removal solution is included. It is the photoresist film stripper used for an approach according to claim 1 to 6, and they are coincidence or the photoresist film stripper supplied separately about gas and a photoresist film removal solution into said reaction vessel.

[Claim 10] The photoresist film stripper according to claim 9 characterized by the ability to change the relative position of a substrate front face and the oil level of a photoresist film removal solution by moving a cassette migration device intermittently in succession in the range of the arbitration from the location where a substrate pars basilaris ossis occipitalis exists on the oil level of said solution to the location which has the substrate upper part under the oil level of said solution .

[Claim 11] The photoresist film stripper according to claim 9 in which a reaction vessel has automatic closing motion opening for carrying out the variation rate of the oil level of a photoresist film removal solution.

[Claim 12] The photoresist film stripper according to claim 9 which uses an ozone content photoresist film removal solution, and contains an ultrasonic generator further.

[Claim 13] The photoresist film stripper according to claim 9 to 12 in which said processing tub includes a reuse or the means for exhausting for a photoresist film removal solution and/or ozone gas.

[Claim 14] The substrate cassette for fixing to the interior of a well-closed container the substrate which has the photoresist film on a front face, The processing tub for collecting and processing liquid-sending tubing for supplying an ozone gas supply line and a photoresist film removal solution and ozone gas, and/or a photoresist film removal solution is included. It is the photoresist film stripper used for an approach according to claim 7. The photoresist film stripper characterized by supplying said photoresist film removal solution with a solution or a spraying gestalt from liquid-sending tubing, and supplying intermittently ozone gas and a photoresist film removal solution in succession.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[A terminological definition] the "ozonization gas" used in this invention -- 20 degrees C -- setting -- ozone gas -- more than 5 mol % -- the gas containing the oxygen to contain is said. Moreover, in here, although "the sealed system" is a open system (open system) thermodynamically, it means that neither the introduced ozone gas, nor gas or a steam generated in the removal process of the photoresist film of this invention is emitted out of a system with a gestalt as it is. Furthermore, the "ozone content photoresist film removal solution" used here means the thing which made said ozonization gas mix in a photoresist film removal solution with a specific means.

[0002]

[Field of the Invention] This invention relates to the removal approach of an organic substance coat, the removal approach of the photoresist coat which is the organic high molecular compound currently especially used for photolithography processes, such as a semiconductor device, and the equipment for it.

[0003]

[Description of the Prior Art] The photoresist ingredient is used at the etching process for forming the electrode pattern which generally follows the photolithography process for forming a detailed pattern, and/or it in the manufacture process of semi-conductors, such as an integrated circuit, a transistor, liquid crystal, or diode. For example, first, when forming silicon oxide by the desired pattern on semi-conductor substrates (especially a silicon substrate is called a wafer.), such as a silicon substrate, after forming and defecating an oxide film on a substrate front face, on the oxide film, the photoresist ingredient suitable for a pattern is applied and a photoresist coat is formed. Next, the photo mask corresponding to a desired pattern is arranged and exposed on a photoresist coat. Subsequently, the photoresist film of a desired pattern is obtained by giving a development process. Then, in an etching process, an oxide film is removed according to the obtained photoresist film pattern. Finally, after removing the photoresist film, a desired oxide-film pattern is formed by performing defecation on the front face of a wafer.

[0004] In the above-mentioned etching process, approach; by ** oxygen gas plasma and the approach using the oxidizer of ** versatility are learned as an approach of removing the unnecessary photoresist film from a wafer front face. Generally, by pouring oxygen gas into the bottom of a vacuum and the high voltage, the approach (**) by the oxygen gas plasma generates the oxygen gas plasma, and disassembles and removes the photoresist film by the reaction of the gas plasma and photoresist film. However, by this approach, there were problems, like the wafer containing a component itself receives a damage by the charged particle which exists in that an expensive generator is required and said plasma in order to generate the oxygen gas plasma. As an approach (**) using the various oxidizers for disassembling a photoresist ingredient, the method of using the mixed liquor of heat concentrated sulfuric acid or heat concentrated sulfuric acid, and a hydrogen peroxide as an oxidizer is known. However, since it is necessary to heat concentrated sulfuric acid to about 150 degrees C when using heat concentrated sulfuric acid, there is disadvantageous profit that danger is very high.

[0005] The mixed liquor of heat concentrated sulfuric acid and a hydrogen peroxide emits the oxidative degradation matter according to the following schemes. First, a hydrogen peroxide is added to the heat sulfuric acid heated near 140 degree C. Under the present circumstances, a formula: [Formula 1]

$H_2SO_4 + H_2O_2 \rightleftharpoons H_2SO_5 + H_2O$ (1) $H_2O_2 \rightarrow O + H_2O$ By (2), persulfuric acid (H_2SO_5 : generally called a Caro's acid) and an oxygen atom (O) are generated. these strong oxidizing qualities -- the organic photoresist film -- ashing -- it is processed and turns into mineral matter, and it is decomposed by the heat sulfuric acid and exfoliation removal of the mineral matter is carried out.

[0006] However, as shown in the two above-mentioned formulas, in order for water to generate whenever it adds a hydrogen peroxide to a heat sulfuric acid and to dilute a sulfuric-acid medium with this approach, there was a problem that the concentration of the heat concentrated sulfuric acid after mixing fell with time. Moreover, since this approach needed like the former that they are the approaches that danger is very high -- generation of heat arises -- and the still stronger ventilation in a clean room at the time of use of hot concentrated sulfuric acid, and mixing with a hydrogen peroxide, it had the disadvantageous profit with high air conditioner costs.

[0007] Although the liquid only for photoresist film removal of the nonaqueous miscibility called 106 liquid (dimethyl-sulfoxide 30%: monoethanolamine 70%) etc. was developed as photoresist film oxidization decomposition agents other than the above-mentioned heat sulfuric acid etc., since oxidative degradation nature was a low thing and a nonaqueous miscibility compared with said heat concentrated sulfuric acid, or a sulfuric acid / hydrogen-peroxide mixed liquor, these had troubles, like waste fluid processing is difficult.

[0008] As an approach of conquering the trouble about the above-mentioned ** and **, the photoresist film removal approach of using ozone gas / heat sulfuric-acid system as an oxidizing agent is proposed (JP,57-180132,A etc.). It is the approach an approach given in said JP,57-180132,A exfoliates the organic substance (the so-called resist film) or the inorganic pollutant which was made to carry out bubbling of the ozone content gas in a heat sulfuric acid, and covered it on the substrate or the insulating material layer, and the washing station (sectional view: drawing 8) used for the approach is also indicated. The quartz container 6 interior the washing station given [said] in an official report shown in drawing 8 was installed on the heater 11 is equipped with the quartz airpipe 112 which the heat concentrated sulfuric acid 5 heated by about 110 degrees C is filled, and has two or more gas nozzles 3. Through the quartz airpipe 112, by spouting to inside, ozone gas and concentrated sulfuric acid react and persulfuric acid and an oxygen atom are generated [concentrated sulfuric acid / 5 / heat] in it by changing into ozonization oxygen the material gas (gas which usually contains oxygen) supplied from the gas installation tubing 111 of the quartz container 6 exterior with an ozonator 1. These strong oxidizing qualities remove the photoresist film of the processing substrate front face where it was immersed into heat concentrated sulfuric acid.

[0009] Although it was characterized by the ability to reduce the exchange frequency of a sulfuric acid by the approach given in this official report since water was not generated at the time of oxidative degradation, and sulfuric-acid concentration did not change, there was also a trouble that raw material cost was high. Moreover, in order to use hot concentrated sulfuric acid, the danger on an activity was high like the conventional method, and since the steam of an oxidizer occurred by bubbling of ozonization oxygen, very strong ventilation was required of this approach and equipment.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is offering the equipment which can reduce the amount of the raw material used, and the cost for ventilating facilities, and is used for environment-friendly photoresist film removal approach and it with high removal effectiveness, in order to solve the above-mentioned trouble in the photoresist film removal approach and equipment of the conventional known.

[0011]

[Means for Solving the Problem] The 1st mode of this invention arranges the substrate front face which has the photoresist film in the sealed system so that a photoresist film removal

solution can be contacted. And it is made to exist in the condition of having made ozone mixing in gas and/or a solution near the oil level of said solution. It is the photoresist film removal approach of changing the relative position of said substrate front face and oil level of said solution, and disassembling and removing the photoresist film. It is the photoresist film removal approach characterized by changing said relative position intermittently in succession in the range of the arbitration from the location where a substrate pars basilaris ossis occipitalis exists on the oil level of said solution to the location which has the substrate upper part under the oil level of said solution. The photoresist film removal approach characterized by changing said relative position intermittently in succession in the range of the arbitration from the location where a substrate pars basilaris ossis occipitalis exists on the oil level of said solution to the location which has the substrate upper part under the oil level of said solution is offered.

[0012] The photoresist film removal solution used in the approach of this invention may be chosen from pure water, aqueous acids, an alkaline water solution, or an organic solvent that what is necessary is just the solution which dissolves the ozone of a desired amount. By the approach of this invention, it is possible coincidence or to supply separately said ozone gas and a photoresist film removal solution.

[0013] In the approach of this invention, the relative position of said substrate front face and oil level of said solution is controllable by either of carrying out the variation rate of the oil level of moving—(1) substrate itself; or (2) photoresist film removal solution. Here, said migration and variation rate may be performed intermittently in succession.

[0014] By the approach of this invention, an ozone content photoresist film removal solution can be used, and supersonic vibration can also be given in said sealed system.

[0015] Or it includes following the front face of the substrate which has the photoresist film in the sealed system as an exception method of the approach of this invention, or supplying intermittently the photoresist film removal solution of ozonization gas and a spraying gestalt to it.

[0016] After collecting the photoresist film removal solutions after use and adjusting again by the approach of this invention, it is also possible to carry out a reuse.

[0017] The reaction vessel which puts a photoresist film removal solution into the interior of a well-closed container as the 2nd mode of this invention, The ozone gas supply line which has a nozzle for injecting ozone gas in a photoresist film removal solution, The substrate cassette for arranging and fixing the substrate which has the photoresist film on a front face so that the oil level of said solution may be contacted, The photoresist film stripper containing the processing tub for collecting and processing the cassette migration device for moving the substrate cassette and ozone gas, and/or a photoresist film removal solution is offered. According to the equipment of this invention, said ozone gas and a photoresist film removal solution can be supplied simultaneous or separately into a reaction vessel.

[0018] In the above-mentioned equipment, the relative position of a substrate front face and the oil level of a photoresist film removal solution can change in the range of the arbitration from the location where a substrate pars basilaris ossis occipitalis exists on the oil level of said solution to the location which has the substrate upper part under the oil level of said solution by moving a cassette migration device intermittently in succession, or controlling intermittently the supply and the discharge to the reaction vessel of a photoresist film removal solution in succession.

[0019] In the equipment of this invention, when controlling supply and discharge of said solution, the reaction vessel may have automatic closing motion opening for carrying out the variation rate of the oil level of a photoresist film removal solution.

[0020] Moreover, the equipment of this invention may contain the ultrasonic generator further. In this case, as for the removal solution used, it is desirable that it is the ozone content photoresist film removal solution which does not contain air bubbles.

[0021] Or the photoresist film stripper containing the processing tub for collecting and processing liquid—sending tubing for supplying the substrate cassette for fixing the substrate which has the photoresist film on a front face, an ozone gas supply line, and a photoresist film removal solution to the interior of a well-closed container and ozone gas, and/or a photoresist film removal solution also offers this invention. In said equipment, the photoresist film removal

solution supplied from liquid-sending tubing may be a solution or a spraying gestalt, and ozone gas and a photoresist film removal solution may be supplied further intermittently in succession. Said processing tub may include the reuse or the means for exhausting for a photoresist film removal solution and/or ozone gas.

[0022]

[Embodiment of the Invention] Although the equipment which uses an example for below and is used for it at the approach of this invention and it is explained concretely, this invention is not limited to the following examples.

Example 1 this example is related with the photoresist film removal approach of having used the photoresist film stripper (A1; drawing 1) of the 2nd mode of this invention.

[0023] The photoresist film which can carry out removal processing in this invention is a coat formed from the resist ingredient containing the organic high molecular compound used in a semiconductor device production process, and the coat on which the front face deteriorated by further high-concentration doping, and the coat with which mineral matter adhered to the front face in the etching process are also included.

[0024] The substrate which has the above-mentioned photoresist film on a front face is not limited especially if usually used for manufacture of a semiconductor device, and a silicon wafer, the glass substrate for liquid crystal display components, the glass epoxy group plate for electronic substrates, etc. are mentioned.

[0025] - ** the gas by which the outline of an operation of the equipment (A1) of this invention uses oxygen as a principal component as material gas first according to ****1 -- from a supply pipe 111 -- supplying -- an ozonator 1 -- minding -- at least five-mol% of material gas -- even 5-100-mol % is ozonized preferably. On these specifications, in order to simplify, the gas containing this ozone gas is called "ozonization gas" below.

[0026] Here, the ozone content in ozonization gas may change depending on the magnitude of the substrate to process, the class of photoresist, etc. Moreover, the amount of supply of the gas containing the oxygen to an ozonator may change depending on the ozone content needed in ozonization gas.

[0027] The obtained ozonization gas is mixed with the photoresist film removal solution and ejector mechanism 2 which are supplied with a pump 4, and the ozonization solution 5 is generated. This solution is introduced into the reaction vessel 6 in a well-closed container 7 through a supply pipe 114. With the equipment (A1) of this invention, in order to prevent invasion of the moisture to the ozonator 1 which is the factor which makes the yield of ozone gas decrease sharply, the check valve 113 is formed before ejector mechanism 2. The component which detects still more preferably the capacity supplied to an ozonator 1 is installed, and it controls to close a check valve 113 at the time of un-supplying [of material gas].

[0028] The photoresist film removal solution which can be used by this invention can be chosen from the group which consists of organic solvent; containing alcohols [, such as aqueous-acids; ammonium hydroxide, / , such as ketones, such as an alkaline water-solution; acetone, and isopropanol,], such as a pure-water; sulfuric acid, a hydrochloric acid, a nitric acid, an acetic acid, and a hydrogen peroxide, and those mixture. Although it is most desirable to use pure water from troubles, such as waste fluid processing, when a photoresist removal rate tends to be raised or it is going to remove the deterioration film after a high concentration ion dope, or the pollutant on a substrate, it is desirable to use the mixed liquor of solvents other than pure water or said solvent.

[0029] The ozone level in an ozonization solution used in the equipment (A1) of this invention is a saturation state, and may be 10-200 ppm in 20 degrees C preferably. This concentration can change by adjusting the ozone content in ozonization gas.

[0030] The excessive ozonization solution 5 (the inside of drawing 1 , arrow head 51) overflowed from the reaction vessel 6 by supply of the ozonization solution 5 is recovered by the well-closed container 7, and recycling is carried out through a filter 41. After returning the ozonization gas which became unnecessary after processing to oxygen with the ** ozone treater 13 through the ozone gas exhaust pipe 131, it is discharged by atmospheric air. Therefore, according to this invention, in order to perform removal of the film in a well-closed container,

harmful gas does not disperse in atmospheric air, and large-scale ventilating facilities are unnecessary. Moreover, since it circulates through a use solution after an activity, reduction of raw material cost is also possible.

[0031] When processing the substrate 8 which has the photoresist film on a front face using the equipment (A1) of this invention, a substrate 8 is fixed in the predetermined direction in the substrate cassette 9. Here, you may have the means (for example, slot etc.) which the substrate of predetermined number of sheets with which the substrate cassette 9 is expected to process to coincidence can fix so that each substrate front face may become parallel at fixed spacing. By migration of the cassette migration device 10 in which the substrate cassette 9 was fixed, vertical migration can be carried out within a well-closed container 7. Vertical migration of a substrate cassette is performed at an include angle from which a substrate front face and the oil level of a photoresist removal solution become almost perpendicular preferably especially. However, in this invention, if a substrate front face and the oil level of a resist removal solution can contact effectively, it will not be limited to said include angle.

[0032] The substrate 8, the substrate cassette 9, and the cassette migration device 10 which were shown as the continuous line express a condition when the condition when pulling up a substrate according to the cassette migration device 10 to the most significant (location where a substrate pars basilaris ossis occipitalis exists on the oil level of said solution) is shown and a broken line lowers a substrate to the least significant (location which has the substrate upper part under the oil level of said solution) among drawing 1. In this invention, the vertical migration which makes an one pass the substrate to process even for said most significant the least significant – the most significant is given to at least 1 time. Here, vertical migration of a substrate may be continuous or may be intermittent (that is, intermittent).

[0033] – a photoresist film removal process – here, explain the removal process of the photoresist film by the approach of this invention including vertical migration of a substrate to a detail with reference to the conceptual diagram of drawing 2. In drawing 2, it is immersed in the ozonization solution 5 in a half area from the pars basilaris ossis occipitalis by the substrate 8 which has the photoresist film 81 on a front face. Here, when pure water was used as a photoresist film removal solution, the removal rate according that the ozone content in the ozonization gas content solution obtained is 50 ppm at 20 degrees C to the oxidative degradation of the photoresist film in the inside of this solution was a part for about 0.04 – about 0.08-micrometer/.

[0034] Into said ozonization solution, the photoresist film on the front face of a substrate is covered with the film of an ozonization solution, and the diffusion rate of ozone gas becomes slow. Therefore, the photoresist film covered with the ozonization solution is disassembled to some extent, and although low-molecular-weight-ized, the oxidation does not advance effectively after that. On the other hand, near [82 (an oil-level top, the range of about 1cm)] the gas-liquid interface between an ozonization solution and atmospheric air, high-concentration ozone gas exists, and since the photoresist film by which it was covered by the film of an ozonization solution may be supplied, a lot of ozone gas than the inside of an ozonization solution can be contacted. According to such a gas-liquid interface 82, the oxidative degradation of the photoresist film may arise at said rate several times the speed of removal. Furthermore, in case ozone content air bubbles (the inside of drawing 2, 52) explode in mind, the operation which makes surrounding ozone water adhere to a substrate is expressed. When the ozonization solution adhering to a substrate flowed caudad according to gravity and this invention persons fell, the operation (namely, detergency) which flushes the low-molecular-weight-ized photoresist film together also found out a certain thing.

[0035] For example, in the equipment (A1) of this example to which substrate 8 the very thing is moved, in case a substrate 8 is moved upwards out of the ozonization solution 5, as shown in drawing 3 (a), the location of a substrate is moved at uniform velocity (a part for 1-100cm/ [Preferably]) from Hmin to Hmax to a time-axis (range I). Thereby, it can continue all over a substrate and a photoresist film removal operation near [above-mentioned] a gas-liquid interface can be confirmed. The aforementioned migration may be continuous or may be intermittent (intermittent). That is, a substrate may move a specific relative position at fixed

spacing, even if it makes it move at uniform velocity continuously (it moves 1–10cm every 0.5 – 10 minutes preferably).

[0036] the [range II of drawing 3 (a)] moved at the rate of the between for 10–1000cm/a part for for example, 10cm/— the above — most — desirable — more quickly than the passing speed to the aforementioned upper part in case a substrate 8 is moved below and you make it immersed to the ozonization solution 5 in equipment (A1). It is possible for frictional force to produce a substrate between the photoresist film and an oil level, if immersed in an ozonization solution, and to also exfoliate or dissolve the piece of the photoresist film of the amount of giant molecules into a solution comparatively at a quick rate.

[0037] Comparatively, after [which was existed or dissolved into the ozonization solution] oxidative degradation of the piece of the photoresist film of the amount of giant molecules is carried out in said solution or they are collected after that to a well-closed container 7, uptake of it may be carried out with a filter 41. moreover, the filter 41 — warming — if a facility is equipped, the piece of the photoresist film can be decomposed more efficiently and the exchange frequency of an ozonization solution can be further reduced by it.

[0038] In this example, it performs moving a substrate up and down once [at least] like the above-mentioned. Furthermore, in the culmination of the processing in the approach of this invention, if a substrate is pulled up at a stretch out of an ozonization solution, it will be easy to produce exfoliation of the photoresist film, and subsequent substrate washing processing will be performed more efficiently (drawing 3 (a) range III).

[0039] or in the approach and equipment of this invention, migration of a substrate is shown in drawing 3 (b) — as — being intermittent (intermittent) — you may carry out. For example, after holding a substrate in 0.5 – 2-minute ozonization gas, it may be immersed into an ozonization solution for 10 seconds – 1 minute. As for migration of a substrate in said solution out of atmospheric air, it is especially effective to carry out, after the solution adhering to a substrate front face dries. In this invention, by including further the process gone up and down quickly in the vertical migration process of the above substrates, the photoresist film becomes easy to exfoliate and a membranous removal rate may improve.

[0040] Although the removal rate of the photoresist film in this example changed depending on the art of the photoresist ingredient used and the film etc., it was about 0.1–5-micrometer range for /. It means that the approach of this speed range of this invention improved several times compared with the removal approach of the conventional known.

[0041] Although example 2 example 1 explained the relative position of a substrate front face and the oil level of said solution about the approach and equipment to which it is made to move and the substrate itself is changed, it is also possible to control by this invention by carrying out the variation rate of the oil level of a photoresist film removal solution. The example of the equipment in the case of carrying out the variation rate of the oil level of a solution to drawing 4 is shown. The equipment (A2) shown in drawing 4 consists of the same configuration as the equipment (A1) shown in drawing 1 fundamentally (material gas is gas containing oxygen and each photoresist film removal solution of a publication can use it for an example 1). However, vertical migration of the substrate 8 according to the cassette migration device 10 within a well-closed container 7 with the equipment (A2) of this example is not indispensable. The automatic closing motion opening 61 is formed in reaction-vessel 6' in a well-closed container 7, and this controls the variation rate of the oil level of the ozonization solution 5. The automatic closing motion opening 61 may be formed in which wall surface or base of reaction-vessel 6'. The displacement rate of the oil level of the ozonization solution 5 with the automatic closing motion opening 61 may be equivalent to the passing speed of the substrate by the cassette migration device in an example 1. By the case, an oil level may be moved continuously or intermittently. As for the rate to which the variation rate of the oil level of the ozonization solution 5 is carried out, it is desirable to control with reference to the description about above-mentioned drawing 3 .

[0042] Example 3 this invention equips further equipment given in examples 1 and 2 with an ultrasonic generating means as the above-mentioned approach and another mode of equipment, and also offers the approach and equipment which raise a throughput by giving supersonic vibration to an ozonization solution and a substrate. One example of the photoresist film stripper

(A3) used for drawing 5 in this example is shown (however, you may be the same as that of equipment given in an example 1 except the component mentioned specially and a function). In the equipment (A3) used for this example, the ultrasonic generating means 71 may be conventionally well-known. In drawing 5, although the pars basilaris ossis occipitalis of a well-closed container 7 is equipped with the ultrasonic generating means 71, as long as it can give supersonic vibration effective in an ozonization solution and a substrate, the location installed may not be limited, for example, may be installed in the reaction bottom of the tank section.

[0043] In drawing 5, the supplied air of the material gas (gas containing oxygen; not shown) is first carried out to an ozonator 1 through Blois 116. It mixes with the solution which supplies the gas which the part ozonized to the film type dissolution module 21, and is supplied from a pump 4, and considers as an ozonization solution, and this is supplied to the reaction vessel 6 in a well-closed container 7 through a supply pipe 114. The gas of the surplus which was not dissolved in a solution circulates and a supplied air is again carried out to the film type dissolution module 21 through Blois 116 and an ozonator 1. Here, when the circulating gas contains some moisture, the ozone generating effectiveness within an ozonator 1 may fall with time. At this example, by installing the cooling mold dehumidifier 115 between Blois 116 and an ozonator 1, such moisture is removed and aging of the ozone generating effectiveness within an ozonator 1 is controlled.

[0044] The whole substrate is immersed in the reaction vessel which filled the ozonization solution. If an ultrasonic generating means is operated, vibration will spread to an ozonization solution and a substrate. The film of the solution which had covered the photoresist film front face of a substrate with this vibration is destroyed. Thereby, the contact frequency of a photoresist film front face and an ozonization solution increases, and the removal rate of the photoresist film improves notably.

[0045] Example 4 this example explains the equipment (A4) which uses ozone gas for the approach and it which are supplied separately from a photoresist film removal solution. Drawing 6 shows the photoresist film stripper (A4) which formed the cassette migration device to which the reaction vessel which puts in a photoresist film removal solution in a well-closed container, and a substrate are moved up and down, and each supply pipe for supplying a photoresist film removal solution and ozonization gas separately into a well-closed container from the exterior, respectively. Here, since it does not mix with a solution but ozonization gas 110 is directly supplied in a well-closed container 7 through a supply pipe 112 from an ozonator 1, it can supply high-concentration ozone gas. Moreover, since it is not necessary to circulate the photoresist film removal solution 5, it shall supply a complement from the solution supply pipe 117 each time. However, you may be the same as that of equipment given in an example 1 except the component mentioned specially and a function. In this example, the substrate 8 whole is first immersed into said solution 5. Next, the substrate 8 whole is pulled up, the thin film of a solution is formed in a photoresist film front face of this which is contacted in the ozonization gas 110 supplied separately, ozonization gas becomes easy to permeate, and a membranous removal rate is improved more.

[0046] In this example, although each thing indicated in the example 1 can use a photoresist film removal solution, isopropyl alcohol is suitable for it especially from the point which is easy to form the thin film of a solution in a photoresist film front face, and is easy to evaporate.

[0047] In this example, in order to promote evaporation of the film of the solution which the catabolic rate of the photoresist film is raised and is formed in a front face, a photoresist film removal solution may be heated with the heating means (the inside of drawing 6, 11) usually used. By installation of a heating means, the piece of the photoresist film low-molecular-weight-ized by decomposition or exfoliation can be decomposed efficiently, and the exchange frequency of a solution can also be controlled. In this case, a photoresist film removal solution may be heated to the temperature of the arbitration to 100 degrees C.

[0048] The description of example 5 this example is supplying separately the photoresist film removal solution of ozonization gas and a spraying gestalt intermittently in succession, respectively. In this example, a photoresist film stripper (A5) as shown in drawing 7 is used, for example. This equipment (A5) includes each processing facilities 151 and 131 for collecting and

processing superfluous ozonization gas 110 and/or the photoresist film removal solution 31 after use, and penetrant remover 31' in the solution injection pipe 300 list for supplying the liquid-sending tubing 302 for supplying the supply pipe 112 for supplying ozonization gas to a well-closed container 7, and a photoresist film removal solution with the Myst gestalt, and the solution for washing with a spraying gestalt. The substrate 8 is being fixed by the means (not shown) of arbitration in the well-closed container 7.

[0049] Removal of the photoresist film in said equipment (A5) fixes a substrate 8 in a well-closed container 7 first. Next, a photoresist film removal solution is sprayed from the liquid-sending tubing 302 through a humidifier 301. The photoresist film removal solution used here may be the same as a thing given in an example 1. Moreover, spraying of said solution may be continuous or intermittent. Here, the amount of spraying of said solution may change depending on the magnitude of the substrate to process, or the thickness of the photoresist film. Spraying and coincidence of a solution, or the ozonization gas 110 which got mixed up and occurred with the ozonator 1 is supplied into a well-closed container 7.

[0050] With the photoresist film removal solution 31 of the shape of supplied Myst, a thin coat is formed on the photoresist film on the front face of a substrate. Subsequently, the photoresist ingredient of the low molecular weight in which it oxidization-decomposed, or exfoliated, and said film decomposed or exfoliated according to an operation with the ozone gas which exists in an ambient atmosphere is dissolved into a coat. If a photoresist component melts into the coat of a solution by oxidization decomposition, ozonization gas will be consumed by decomposition of the photoresist component which melted into the solution, and will no longer be supplied fully even to the photoresist film on a substrate. Therefore, it sprays on a substrate 8 for every fixed time amount from an injection tip 300 by making the same solution or the pure water as said photoresist film removal solution into a penetrant remover, and it is desirable to wash a substrate front face and it can carry out preferably with the same time interval as the time of moving a substrate intermittently in an example 1 (for example, it injects for [10 seconds -] 1 minute every 0.5 - 2 minutes).

[0051] Then, it is possible by making the oxidative degradation by spraying and contact in ozone gas and those washing processes of a solution into an one pass, and repeating this several times to remove the photoresist film at a high speed more.

[0052] The excessive ozonization gas 110 which occurs according to the above-mentioned process, the photoresist film removal solution 31 after use, and penetrant remover 31' are collected and/or processed by the solution processing tub 151 or the ** ozone treater 13, and can be given to abandonment or a reuse with it. The solution processing tub 151 may equip the heating means 11, such as a known heater, in order to raise processing effectiveness. The approach and equipment of this example are taken into consideration to waste fluid and exhaust air processing, and, thereby, can realize high-speed photoresist film removal processing extremely.

[0053]

[Effect of the Invention] According to the approach of this invention, by changing the relative position of the substrate front face which it is going to process, and the oil level of said solution, contact frequency with the photoresist film, ozone gas, and a photoresist film removal solution increases, and the decomposition removal rate of the photoresist film can be promoted.

[0054] Moreover, if ozone can be dissolved, each solvent of the conventional known chosen from pure water, aqueous acids, an alkaline water solution, or an organic solvent can use the photoresist film removal solution used by this invention. In this invention, since ozone and a photoresist film removal solution can be supplied to coincidence by making ozone mix into a photoresist film removal solution for example, the decomposition removal rate of the photoresist film can be promoted further. Moreover, since it is also possible to supply ozone and a photoresist film removal solution separately, respectively, adjustment of raw material cost is easy.

[0055] In the range of the arbitration from the location where a substrate pars basilaris ossis occipitalis exists on the oil level of said solution to the location which has the substrate upper part under the oil level of said solution, by moving the substrate itself up and down, or carrying

out the variation rate of the oil level of a photoresist film removal solution, change of said relative position is possible and, according to this invention, thereby, the removal processing of the uniform photoresist film of it covering the whole substrate surface is attained.

[0056] By giving supersonic vibration into a processor, it is also possible to improve said decomposition removal rate further.

[0057] In the equipment used for the approach of this invention, and it, if a photoresist film removal solution is used as a steam or a Myst gestalt, oxidative degradation and an exfoliation rate can be notably improved by low-molecular-weight-ization of the photoresist film being further promoted by contact in high-concentration ozone gas, and washing away with the photoresist film removal solution of the letter of spraying after that by it.

[0058] It is also possible by incorporating the processing tub for collecting and processing excessive ozone gas and/or a photoresist film removal solution after an activity in the equipment of this invention to make into the minimum the amount of the raw material used for removing the photoresist film.

[0059] Furthermore, since the equipment of this invention has a processing tub about discharge of excessive ozone gas or a photoresist film removal solution in order to collect and process, and it can discharge it as harmless gas or a solution by that cause, it does not have a bad influence on an environment. Moreover, since the equipment of this invention is operated within the sealed system, also when using a raw material as a steam or Myst, gas or a steam harmful in atmospheric air cannot disperse.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a typical sectional view showing the photoresist film stripper of this invention concerning an example 1.

[Drawing 2] It is a conceptual diagram showing removal of the photoresist film by the photoresist film removal approach of this invention.

[Drawing 3] It is a conceptual diagram showing the relative position of the semi-conductor substrate to the processing time in the photoresist film removal approach of this invention, and the oil level of a photoresist film removal solution.

[Drawing 4] It is a typical sectional view showing the photoresist film stripper of this invention concerning an example 2.

[Drawing 5] It is a typical sectional view showing the photoresist film stripper of this invention concerning an example 3.

[Drawing 6] It is a typical sectional view showing the photoresist film stripper of this invention concerning an example 4.

[Drawing 7] It is a typical sectional view showing the photoresist film stripper of this invention concerning an example 5.

[Drawing 8] It is the typical sectional view which expresses the photoresist film stripper of a publication with the advanced technology.

[Description of Notations]

1 [-- Ozonization gas nozzle,] -- An ozonator, 2 -- Ejector mechanism, 3 -- An ozonization solution injection pipe, 3' 4 [-- Reaction vessel,] -- A pump, 5 -- An ozonization solution, 5' -- Heat concentrated sulfuric acid, 6, 6' 6'' [-- Substrate cassette,] -- The container made from a quartz, 7 -- A well-closed container, 8, 8' -- A substrate, 9, 9' 10 -- A cassette migration device, 11 -- A heating means, 13 -- ** ozone treater, 21 -- A film type dissolution module, 31 -- A photoresist film removal solution, 31' -- Penetrant remover, 41 -- A filter, 51 -- The overflow direction of an ozonization solution, 52 -- Ozone gas air bubbles, 61 -- Automatic closing motion opening, 71 -- An ultrasonic generating means, 81 -- Photoresist film, 82 -- Near a gas-liquid interface, 110 -- Ozonization gas, 111 -- Material gas supply pipe, 112 -- An ozonization gas supply line, 113 -- A check valve, 114 -- Ozonization solution supply pipe, 115 -- A cooling mold dehumidifier, 116 -- Blois, 117 -- Photoresist film removal solution supply pipe, 118 [-- An exhaust gas airpipe, 132 / -- A blower, 140 / -- Penetrant remover liquid-sending tubing, 151 / -- A solution processing tub, 300 / -- A penetrant remover injection tip, 301 / -- Humidifier.] -- The drain for solutions, 119 -- A bulb, 120 -- The airpipe made from a quartz, 131

[Translation done.]

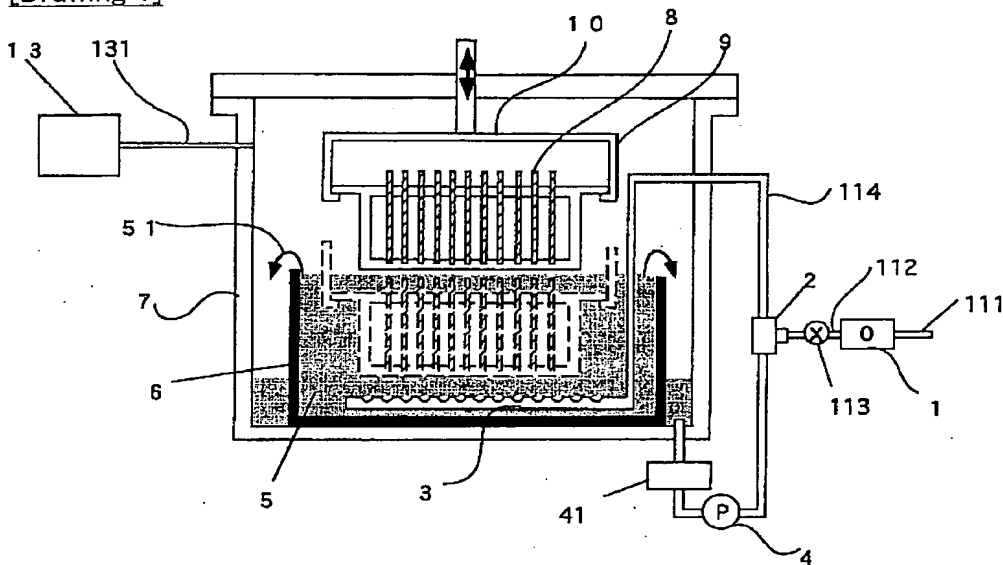
* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

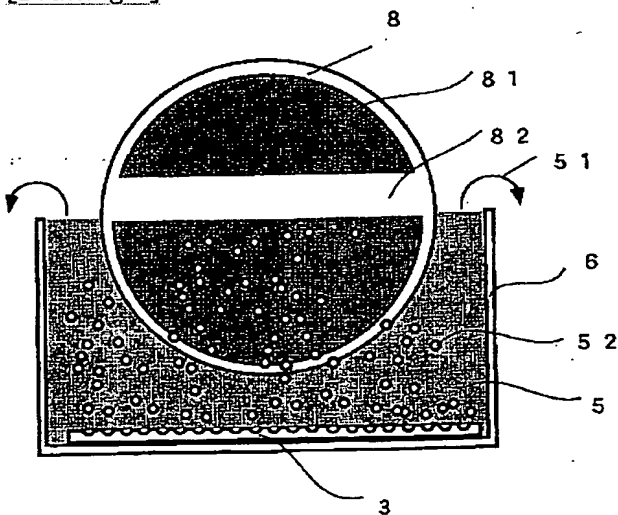
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

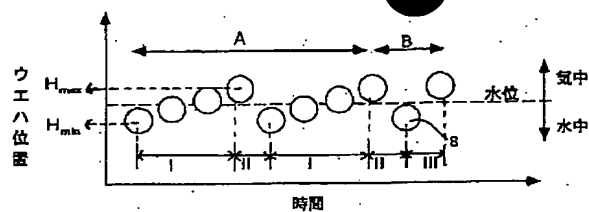
[Drawing 1]



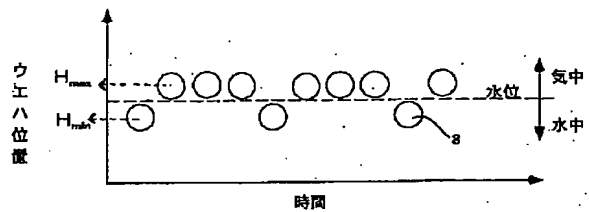
[Drawing 2]



[Drawing 3]

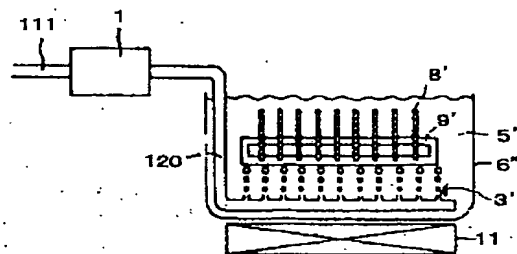


a) 標準パターン

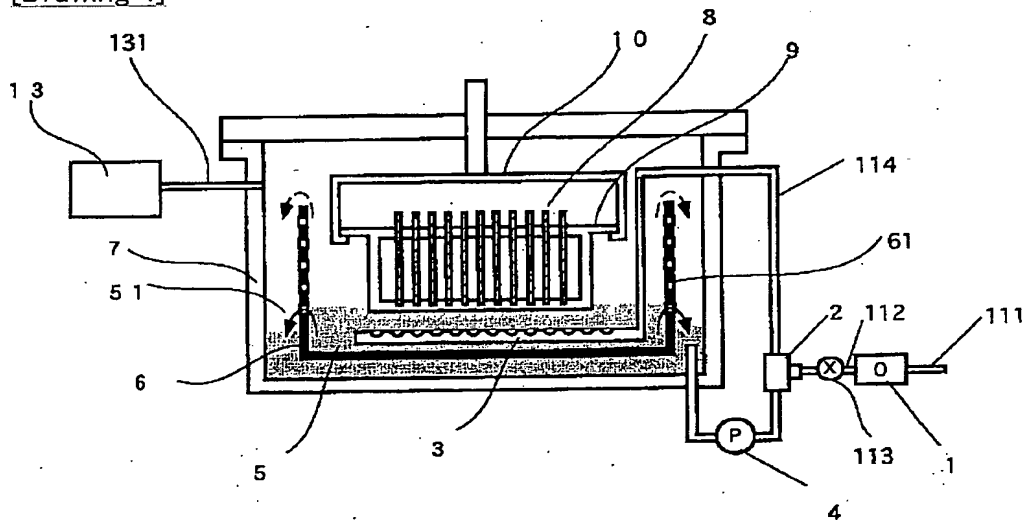


b) 特殊パターン

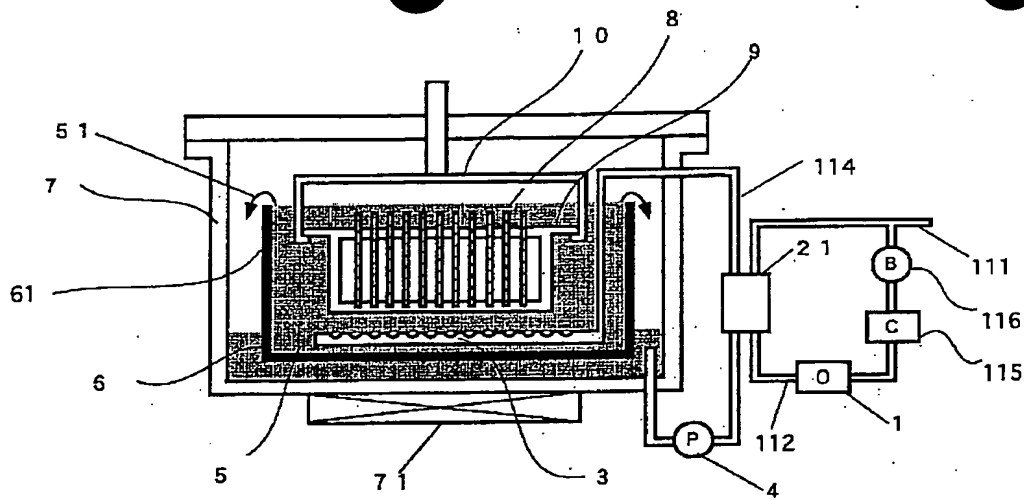
[Drawing 8]



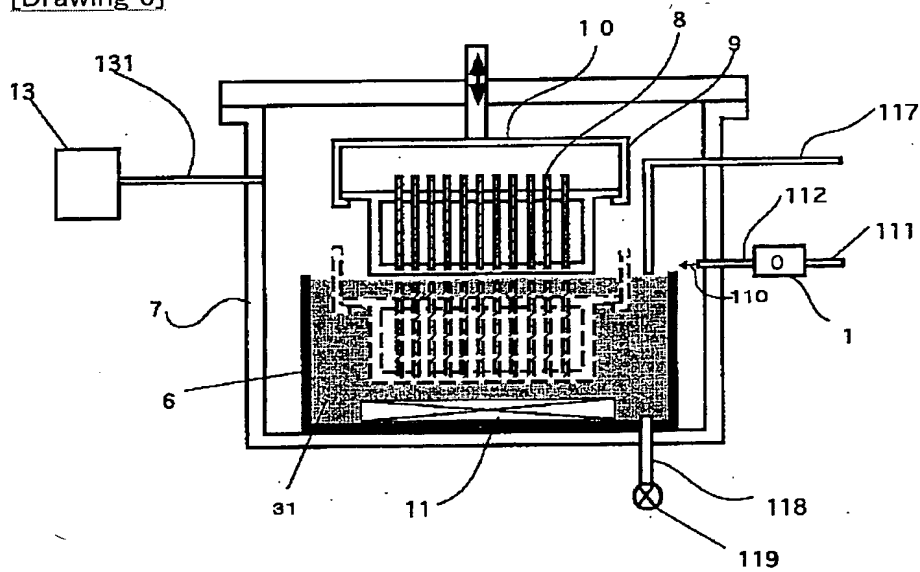
[Drawing 4]



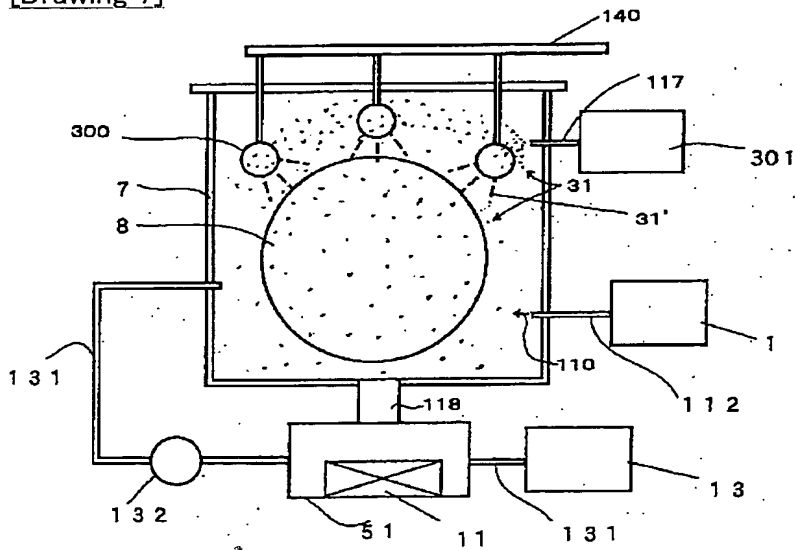
[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Drawing 7]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-147793

(P2000-147793A)

(43) 公開日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 F 7/42		G 0 3 F 7/42	2 H 0 9 6
7/30	5 0 1	7/30	5 0 1 4 K 0 5 7
H 0 1 L 21/027		C 2 3 F 1/00	1 0 4 5 F 0 0 4
21/3065		H 0 1 L 21/30	5 7 2 B 5 F 0 4 3
21/306		21/302	H 5 F 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-321876

(22) 出願日 平成10年11月12日 (1998. 11. 12)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(71) 出願人 000219004

島田理化工業株式会社

東京都調布市柴崎2丁目1番地3

(72) 発明者 大家 泉

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外1名)

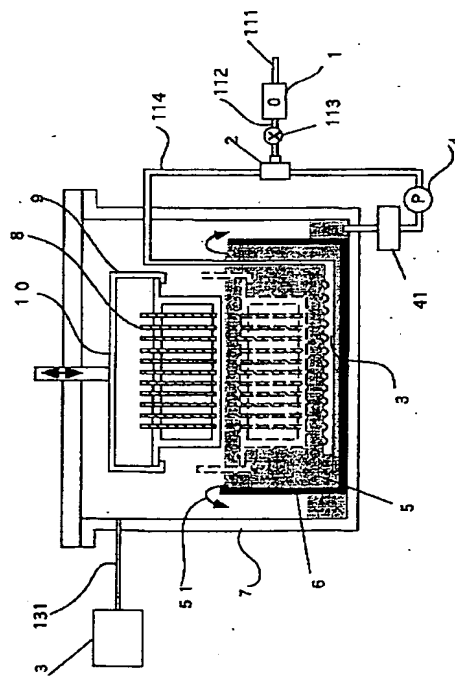
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトリソスト膜除去方法およびそのための装置

(57) 【要約】

【課題】 原料の使用量や換気設備のためのコストが低減でき、環境に優しくかつ除去効率の高いフォトリソスト膜除去方法およびそのための装置を提供すること。

【解決手段】 密閉された系内において、フォトリソスト膜を有する基板表面をフォトリソスト膜除去溶液と接触し得るように配置させ、かつ該溶液の液面付近でオゾンガスをおよび／または溶液に混入させた状態で存在させ、前記基板表面と前記溶液の液面との相対位置を変化させてフォトリソスト膜を分解し除去するフォトリソスト膜除去方法であって、前記相対位置を、基板底部が前記溶液の液面上に存在する位置から基板上部が前記溶液の液面下にある位置までの任意の範囲において連続してまたは断続的に変化させることを特徴とするフォトリソスト膜除去方法。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 密閉された系内において、フォトレジスト膜を有する基板表面をフォトレジスト膜除去溶液と接触し得るように配置させ、かつ該溶液の液面付近でオゾンを経験させ、前記基板表面と前記溶液の液面との相対位置を変化させてフォトレジスト膜を分解し除去するフォトレジスト膜除去方法であって、前記相対位置を、基板底部が前記溶液の液面上に存在する位置から基板上部が前記溶液の液面下にある位置までの任意の範囲において連続してまたは断続的に変化させることを特徴とするフォトレジスト膜除去方法。

【請求項 2】 フォトレジスト膜除去溶液が、純水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液または有機溶媒から選ばれるものであって、密閉された系内にオゾンおよびフォトレジスト膜除去溶液を同時または別個に供給することを特徴とする請求項 1 記載のフォトレジスト膜除去方法。

【請求項 3】 オゾンをフォトレジスト膜除去溶液中に混入させることにより、オゾンおよびフォトレジスト膜除去溶液を同時に供給する請求項 2 記載のフォトレジスト膜除去方法。

【請求項 4】 前記相対位置の変化を、基板を移動させることにより制御する請求項 1～3 のいずれかに記載のフォトレジスト膜除去方法。

【請求項 5】 前記相対位置の変化を、フォトレジスト膜除去溶液の液面を変位させることにより制御する請求項 1～3 のいずれかに記載のフォトレジスト膜除去方法。

【請求項 6】 オゾン含有フォトレジスト膜除去溶液を使用し、および前記密閉された系内に超音波振動をさらに付与することを特徴とする請求項 1 記載のフォトレジスト膜除去方法。

【請求項 7】 密閉された系内において、フォトレジスト膜を有する基板の表面に、請求項 2 または 3 記載のオゾンおよびフォトレジスト膜除去溶液を連続してまたは断続的に供給するフォトレジスト膜除去方法であって、フォトレジスト膜除去溶液を噴霧形態で連続してまたは断続的に供給することを特徴とするフォトレジスト膜除去方法。

【請求項 8】 フォトレジスト膜除去溶液を回収し、再度調整した後、再使用することを特徴とする請求項 1 または 7 記載のフォトレジスト膜除去方法。

【請求項 9】 密閉容器内部に、フォトレジスト膜除去溶液を入れる反応槽、該フォトレジスト膜除去溶液中にオゾンガスを噴射するための噴射孔を有するオゾンガス供給管、フォトレジスト膜を表面に有する基板を前記溶液の液面と接触するように配置し固定するための基板カセット、該基板カセットを移動させるためのカセット移動機構およびオゾンガスおよび／またはフォトレジスト膜除去溶液を回収して処理するための処理槽を含む、請

求項 1～6 のいずれかに記載の方法に使用するフォトレジスト膜除去装置であって、前記反応槽内へガスおよびフォトレジスト膜除去溶液を同時または別個に供給するフォトレジスト膜除去装置。

【請求項 10】 カセット移動機構を連続してまたは断続的に移動させることにより、基板表面とフォトレジスト膜除去溶液の液面との相対位置を、基板底部が前記溶液の液面上に存在する位置から基板上部が前記溶液の液面下にある位置までの任意の範囲において変化できることを特徴とする請求項 9 記載のフォトレジスト膜除去装置。

【請求項 11】 反応槽が、フォトレジスト膜除去溶液の液面を変位させるための自動開閉口を有する請求項 9 記載のフォトレジスト膜除去装置。

【請求項 12】 オゾン含有フォトレジスト膜除去溶液を使用し、および超音波発生器をさらに含む請求項 9 記載のフォトレジスト膜除去装置。

【請求項 13】 前記処理槽が、フォトレジスト膜除去溶液および／またはオゾンガスを再使用または排気するための手段を含む請求項 9～12 のいずれかに記載のフォトレジスト膜除去装置。

【請求項 14】 密閉容器内部に、フォトレジスト膜を表面に有する基板を固定するための基板カセット、オゾンガス供給管、フォトレジスト膜除去溶液を供給するための送液管およびオゾンガスおよび／またはフォトレジスト膜除去溶液を回収して処理するための処理槽を含む、請求項 7 記載の方法に使用するフォトレジスト膜除去装置であって、前記フォトレジスト膜除去溶液が送液管から溶液または噴霧形態で供給され、およびオゾンガスおよびフォトレジスト膜除去溶液が連続してまたは断続的に供給されることを特徴とするフォトレジスト膜除去装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【用語の定義】本発明において使用する「オゾン化ガス」とは、20℃においてオゾンガスを 5 モル%以上含有する酸素を含むガスをいう。また、ここにおいて、「密閉された系」とは、熱力学的には開いた系 (open system) であるが、導入されたオゾンガスや、本発明のフォトレジスト膜の除去工程において発生するガスまたは蒸気等がそのままの形態で系外へ放出されないことをいう。さらに、ここで使用する「オゾン含有フォトレジスト膜除去溶液」は、前記オゾン化ガスを特定の手段でフォトレジスト膜除去溶液に混入させたものを意味する。

【0002】

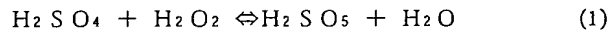
【発明の属する技術分野】本発明は、有機物被膜の除去方法、特に、半導体装置などのフォトリソグラフィ工程に使用されている有機高分子化合物であるフォトレジスト被膜の除去方法およびそのための装置に関するもの

である。

【0003】

【従来の技術】フォトレジスト材料は、一般に、集積回路、トランジスタ、液晶あるいはダイオード等の半導体の製造プロセスにおいて、微細なパターンを形成するためのフォトリソグラフィ工程および／またはそれに後続する電極パターンを形成するためのエッチング工程で使用されている。例えば、シリコン基板等の半導体基板（特に、シリコン基板はウエーハと呼ばれる。）上に所望のパターンでシリコン酸化膜を形成する場合、先ず、基板表面に酸化膜を形成し、清浄化した後、その酸化膜上にパターンに適したフォトレジスト材料を塗布し、フォトレジスト被膜を形成する。次に、所望のパターンに対応したフォトリソマスクをフォトレジスト被膜上に配し、露光する。次いで、現像工程に付すことにより、所望のパターンのフォトレジスト膜が得られる。その後、エッチング工程において、得られたフォトレジスト膜パターンに従って酸化膜を除去する。最後に、フォトレジスト膜を取り除いた後、ウエーハ表面の清浄化を行うことにより、所望の酸化膜パターンが形成される。

【0004】上記エッチング工程において、ウエーハ表面から不要なフォトレジスト膜を除去する方法として



により、ペルオキシ硫酸（ H_2SO_5 ：一般に、カロ酸とも呼ばれる）と酸素原子（ O ）が発生する。これらの強い酸化性により、有機フォトレジスト膜が灰化処理されて無機物質と化し、その無機物質が熱硫酸により分解されて剥離除去されるものである。

【0006】しかしながら、上記の2式から分かるように、この方法では、熱硫酸に過酸化水素を添加する度に水が生成して硫酸媒体を希釈するため、混合後の熱濃硫酸の濃度が経時的に低下するという問題があった。また、この方法は、前者と同様に、高温の濃硫酸の使用および過酸化水素との混合時に発熱が生じることなど、非常に危険性の高い方法であること、さらにはクリーンルーム内で強い換気が必要であるため空調設備費用が高いこと等の不利益があった。

【0007】上記熱硫酸等以外のフォトレジスト膜酸化分解剤としては、106液と呼ばれる非水混和性のフォトレジスト膜除去専用液（ジメチルスルホキシド30%：モノエタノールアミン70%）等も開発されているが、これらは、前記熱濃硫酸や硫酸／過酸化水素混合液に比べて酸化分解性が低いこと、および非水混和性であるために廃液処理が困難であることなどの問題点を有していた。

【0008】上記①および②に関する問題点を克服する方法として、酸化剤としてオゾンガス／熱硫酸系を用いるフォトレジスト膜除去方法が提案されている（特開昭57-180132号公報等）。前記特開昭57-180132号公報に記

は、①酸素ガスプラズマによる方法；および②種々の酸化剤を用いた方法が知られている。酸素ガスプラズマによる方法（①）は、一般に、真空および高電圧下に酸素ガスを注入することにより、酸素ガスプラズマを発生させ、そのガスプラズマとフォトレジスト膜との反応により、フォトレジスト膜を分解し、除去するものである。しかしながら、この方法では、酸素ガスプラズマを発生させるために高価な発生装置が必要であること、および前記プラズマ中に存在する荷電粒子により、素子を含むウエーハ自体がダメージを受けること等の問題があった。フォトレジスト材料を分解するための種々の酸化剤を用いる方法（②）としては、熱濃硫酸あるいは熱濃硫酸と過酸化水素との混合液を酸化剤として用いる方法が既知である。しかしながら、熱濃硫酸を用いる場合、濃硫酸を150℃程度まで加熱する必要があるため、非常に危険性が高いという不利益がある。

【0005】熱濃硫酸と過酸化水素との混合液は、以下のスキームに従って酸化分解物質を放出する。先ず、140℃付近に加熱した熱硫酸に過酸化水素を添加する。この際、式：

【化1】

載の方法は、オゾン含有ガスを熱硫酸中でバブリングさせて、基板または絶縁物層上に被覆した有機物質（いわゆる、レジスト膜）あるいは無機汚染物質を剥離する方法であり、その方法に使用する洗浄装置（断面図：図8）も開示されている。図8に示す前記公報記載の洗浄装置は、ヒーター11上に設置された石英容器6内部には、約110℃に加熱された熱濃硫酸5が満たされ、かつ複数のガス噴射孔3を有する石英送気管112が装備されている。石英容器6外部のガス導入管111から供給された原料ガス（通常、酸素を含むガス）をオゾン発生器1によりオゾン化酸素に変換し、それを石英送気管112を通じて熱濃硫酸5の中に噴出することにより、オゾンガスと濃硫酸が反応し、ペルオキシ硫酸と酸素原子が生成される。これらの強い酸化性により、熱濃硫酸中に浸漬された処理基板表面のフォトレジスト膜を除去する。

【0009】この公報に記載の方法では、酸化分解時に水が発生しないため、硫酸濃度が変化しないことから、硫酸の交換頻度を低減できることを特徴としているが、原料コストが高いという問題点もあった。また、この方法および装置では、高温の濃硫酸を使用するため、従来法と同様に、作業上の危険性が高く、かつオゾン化酸素のバブリングにより酸化剤の蒸気が発生するため、非常に強い換気が必要であった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来既知のフォトレジスト膜除去方法や装置における上記問

題点を解決するために、原料の使用量や換気設備のためのコストが低減でき、環境に優しくかつ除去効率の高いフォトレジスト膜除去方法およびそれに使用する装置を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の態様は、密閉された系内において、フォトレジスト膜を有する基板表面をフォトレジスト膜除去溶液と接触し得るように配置させ、かつ前記溶液の液面付近でオゾンを経由して／または溶液に混入させた状態で存在させ、前記基板表面と前記溶液の液面との相対位置を変化させてフォトレジスト膜を分解し除去するフォトレジスト膜除去方法であって、前記相対位置を、基板底部が前記溶液の液面上に存在する位置から基板上部が前記溶液の液面下にある位置までの任意の範囲において連続してまたは断続的に変化させることを特徴とするフォトレジスト膜除去方法であって、前記相対位置を、基板底部が前記溶液の液面上に存在する位置から基板上部が前記溶液の液面下にある位置までの任意の範囲において連続してまたは断続的に変化させることを特徴とするフォトレジスト膜除去方法を提供する。

【0012】本発明の方法において使用するフォトレジスト膜除去溶液は、所望の量のオゾンを経由して溶解する溶液であればよく、例えば、純水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液または有機溶媒から選ばれてよい。本発明の方法では、前記オゾンガスおよびフォトレジスト膜除去溶液を、同時または別個に供給することが可能である。

【0013】本発明の方法において、前記基板表面と前記溶液の液面との相対位置は、

- (1) 基板自体を移動させること；または
- (2) フォトレジスト膜除去溶液の液面を変位させること

のいずれかにより制御できる。ここで、前記移動及び変位は、連続してまたは断続的に行ってよい。

【0014】本発明の方法では、オゾン含有フォトレジスト膜除去溶液を使用し、および前記密閉された系内に超音波振動を付与することもできる。

【0015】あるいは、本発明の方法の別法としては、密閉された系内において、フォトレジスト膜を有する基板の表面に、オゾン化ガスおよび噴霧形態のフォトレジスト膜除去溶液を連続してまたは断続的に供給することを包含する。

【0016】本発明の方法では、使用後のフォトレジスト膜除去溶液を回収し、再度調整した後、再使用することも可能である。

【0017】本発明の第2の態様としては、密閉容器内部に、フォトレジスト膜除去溶液を入れる反応槽、フォトレジスト膜除去溶液中にオゾンガスを噴射するための噴射孔を有するオゾンガス供給管、フォトレジスト膜を表面に有する基板を前記溶液の液面と接触するように配

置し固定するための基板カセット、その基板カセットを移動させるためのカセット移動機構およびオゾンガスおよび／またはフォトレジスト膜除去溶液を回収して処理するための処理槽を含むフォトレジスト膜除去装置を提供する。本発明の装置によれば、前記オゾンガスおよびフォトレジスト膜除去溶液を反応槽内へ同時または別個に供給することができる。

【0018】上記装置において、カセット移動機構を連続してまたは断続的に移動させるか、またはフォトレジスト膜除去溶液の反応槽への供給・排出を連続してまたは断続的に制御することにより、基板表面とフォトレジスト膜除去溶液の液面との相対位置を、基板底部が前記溶液の液面上に存在する位置から基板上部が前記溶液の液面下にある位置までの任意の範囲において変化できる。

【0019】本発明の装置において、前記溶液の供給・排出を制御する場合、反応槽は、フォトレジスト膜除去溶液の液面を変位させるための自動開閉口を有してよい。

【0020】また、本発明の装置は、超音波発生器をさらに含んでいてよい。この場合、使用される除去溶液は、気泡を含まないオゾン含有フォトレジスト膜除去溶液であることが望ましい。

【0021】あるいは、本発明は、密閉容器内部に、フォトレジスト膜を表面に有する基板を固定するための基板カセット、オゾンガス供給管、フォトレジスト膜除去溶液を供給するための送液管およびオゾンガスおよび／またはフォトレジスト膜除去溶液を回収して処理するための処理槽を含むフォトレジスト膜除去装置も提供する。前記装置において、送液管から供給されるフォトレジスト膜除去溶液は、溶液または噴霧形態であってよく、さらに、オゾンガスおよびフォトレジスト膜除去溶液は、連続してまたは断続的に供給され得る。前記処理槽は、フォトレジスト膜除去溶液および／またはオゾンガスを再使用または排気するための手段を含んでいてよい。

【0022】

【発明の実施の形態】以下に実施例を用いて本発明の方法およびそれに用いる装置を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

本実施例は、本発明の第2の態様のフォトレジスト膜除去装置(A1；図1)を用いたフォトレジスト膜除去方法に関する。

【0023】本発明において除去処理し得るフォトレジスト膜とは、半導体素子製造工程において使用される有機高分子化合物を含有するレジスト材料から形成される被膜であって、さらに高濃度のドーピングにより表面が変質された被膜や、エッチング工程において無機物質が表面に付着した被膜も包含する。

【0024】上記フォトリソ膜を表面に有する基板は、半導体素子の製造に通常使用されるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、シリコンウエーハ、液晶表示素子用ガラス基板、電子基板用ガラスエポキシ基板等が挙げられる。

【0025】・装置

図1によれば、本発明の装置(A1)の作用の概略は、まず、原料ガスとして酸素を主成分とするガスを供給管111から供給し、オゾン発生器1を介して原料ガスの少なくとも5モル%、好ましくは5~100モル%までをオゾン化する。本明細書では、簡略化するために、このオゾン化ガスを、以下「オゾン化ガス」と呼ぶ。

【0026】ここで、オゾン化ガス中のオゾン含有量は、処理する基板の大きさおよびフォトリソの種類などに依存して変化してよい。また、オゾン発生器への酸素を含むガスの供給量は、オゾン化ガス中に必要とされるオゾン含有量に依存して変化してよい。

【0027】得られたオゾン化ガスを、ポンプ4により供給されるフォトリソ膜除去溶液とエジェクター2で混合し、オゾン化溶液5を生成する。この溶液を、供給管114を通じて密閉容器7内の反応槽6中に導入する。本発明の装置(A1)では、オゾンガスの発生量を激減させる要因であるオゾン発生器1への水分の侵入を防止するために、エジェクター2の手前に逆止弁113を設けている。さらに好ましくは、オゾン発生器1に供給されるガス量を検出する素子を設置して、原料ガスの未供給時には逆止弁113を閉じるように制御する。

【0028】本発明で利用できるフォトリソ膜除去溶液は、純水；硫酸、塩酸、硝酸、酢酸、過酸化水素等の酸性水溶液；水酸化アンモニウム等のアルカリ性水溶液；アセトン等のケトン類およびイソプロパノール等のアルコール類を含む有機溶媒；およびそれらの混合物から成る群より選択できる。廃液処理等の問題点から、純水を使用するのが最も好ましいが、フォトリソ除去速度を向上させたり、高濃度イオンドープ後の変質膜または基板上の汚染物質を除去しようとする場合は、純水以外の溶媒または前記溶媒の混合液を使用するのが望ましい。

【0029】本発明の装置(A1)において使用するオゾン化溶液中オゾン濃度は、飽和状態であって、好ましくは20℃において、10~200ppmであり得る。この濃度は、オゾン化ガス中のオゾン含有量を調節することにより、変化できる。

【0030】オゾン化溶液5の供給により反応槽6からオーバーフローした余剰のオゾン化溶液5(図1中、矢印51)は、密閉容器7で回収され、フィルター41を介して再循環される。処理後に不要となったオゾン化ガスは、オゾンガス排出管131を通じて排オゾン処理器13で酸素に戻した後、大気に排出される。したがって、本発明によれば、密閉容器中で膜の除去作業を行うため、有害なガ

スが大気中に飛散せずかつ大規模な換気設備が不要である。また、作業後に使用溶液を循環するため原料コストの削減も可能である。

【0031】本発明の装置(A1)を用いて、フォトリソ膜を表面に有する基板8を処理する場合、基板8は、所定の方向に基板カセット9内に固定される。ここで、基板カセット9には、同時に処理するのが望まれる所定の枚数の基板が、基板表面それぞれが一定の間隔で平行となるように固定できる手段(例えば、溝など)を有してよい。その基板カセット9が固定されたカセット移動機構10の移動によって、密閉容器7内で上下移動できる。基板カセットの上下移動は、特に好ましくは、基板表面とフォトリソ除去溶液の液面がほぼ垂直となるような角度で行なわれる。しかしながら、本発明において、基板表面とレジスト除去溶液の液面が有効に接触できるのであれば、前記角度に限定されるものではない。

【0032】図1中、実線で示された基板8、基板カセット9およびカセット移動機構10は、カセット移動機構10により基板を最上位(基板底部が前記溶液の液面上に存在する位置)に引き上げた時の状態を示し、また、破線は、基板を最下位(基板上部が前記溶液の液面下にある位置)まで下げた時の状態を表す。本発明では、処理する基板を、前記最上位~最下位~最上位までを1パスとする上下移動を少なくとも1回に付す。ここで、基板の上下移動は、連続的でも断続的(すなわち、間欠的)であってよい。

【0033】・フォトリソ膜除去プロセス

ここで、基板の上下移動を含む本発明の方法によるフォトリソ膜の除去プロセスを、図2の概念図を参照して詳細に説明する。図2において、フォトリソ膜81を表面に有する基板8は、底部から半分の面積がオゾン化溶液5に浸漬されている。ここで、フォトリソ膜除去溶液として純水を用いた場合、得られるオゾン化ガス含有溶液中のオゾン含有量が20℃で50ppmであると、この溶液中でのフォトリソ膜の酸化分解による除去速度は、約0.04~約0.08μm/分であった。

【0034】前記オゾン化溶液中において、基板表面のフォトリソ膜は、オゾン化溶液の膜に覆われ、オゾンガスの拡散速度が遅くなる。そのため、オゾン化溶液で被覆されたフォトリソ膜は、ある程度分解されて低分子量化されるが、その後、有効に酸化作用が進行しない。これに対し、オゾン化溶液と大気との間の気液界面付近82(液面上、約1cmの範囲)では、高濃度のオゾンガスが存在し、それがオゾン化溶液の膜で被覆されたフォトリソ膜に供給され得るため、オゾン化溶液中よりも大量のオゾンガスと接触できる。このような気液界面82では、前記除去速度の数倍の速さでフォトリソ膜の酸化分解が生じ得る。さらには、オゾン含有気

泡（図2中、52）が気中で破裂する際、周囲のオゾン水を基板に付着させる作用を現す。本発明者らは、基板に付着したオゾン化溶液が重力に従って下方に流れ落ちる際に、低分子量化したフォトレジスト膜と一緒に洗い流す作用（すなわち、洗浄作用）もあることを見出した。

【0035】例えば、基板8自体を移動させる本実施例の装置（A1）において、基板8をオゾン化溶液5中から上方へ移動させる際には、図3（a）に示すように、時間軸に対して、基板の位置をHminからHmaxまで

等速（好ましくは1～100cm/分）で移動させる（範囲I）。これにより、上記気液界面付近でのフォトレジスト膜除去作用を基板全面に亘って有効とすることができる。前記の移動は、連続的であっても断続的（間欠的）であってもよい。すなわち、基板は、連続的に等速で移動させても、特定の相対位置を一定の間隔で移動（好ましくは0.5～10分毎に1～10cm移動）させてもよい。

【0036】装置（A1）において、基板8を下方へ移動してオゾン化溶液5へ浸漬させる際には、前記の上方への移動速度よりも速く（例えば、10cm/分以上、最も好ましくは10～1000cm/分の間の速度で）移動させる〔図3（a）の範囲II〕。速い速度で基板をオゾン化溶液に浸漬すると、フォトレジスト膜と液面との間に摩擦力が生じて、比較的高分子量のフォトレジスト膜片でも溶液中に剥離または溶解することが可能である。

【0037】オゾン化溶液中に存在または溶解した比較的高分子量のフォトレジスト膜片は、その後、前記溶液中で酸化分解されるか、あるいは密閉容器7へ回収された後、フィルター41によって捕集され得る。また、フィルター41に加温設備を装備すると、フォトレジスト膜片をより効率よく分解でき、それによって、オゾン化溶液の交換頻度をさらに低減できる。

【0038】本実施例では、前述の如く基板を上下に移動させることを少なくとも1回行う。さらに、本発明の方法における処理の最終段階では、基板をオゾン化溶液中から一気に引き上げると、フォトレジスト膜の剥離が生じやすく、その後の基板洗浄処理がより効率よく行われる（図3（a）範囲III）。

【0039】あるいは、本発明の方法および装置において、基板の移動は、図3（b）に示すように断続的（間欠的）に行ってもよい。例えば、基板を0.5～2分オゾン化ガス中に保持した後、10秒～1分間オゾン化溶液中に浸漬してよい。大気中から前記溶液への基板の移動は、基板表面に付着した溶液が乾燥した後に行うことが、特に有効である。本発明では、前記のような基板の上下移動プロセス中に、急速に上下する工程をさらに含むことにより、フォトレジスト膜が剥離し易くなり、膜の除去速度が向上され得る。

【0040】本実施例におけるフォトレジスト膜の除去速度は、使用されるフォトレジスト材料および膜の処理方法等に依存して変化するが、約0.1～5μm/分の範囲であった。この速度範囲は、本発明の方法が、従来既知の除去方法に比べ、数倍向上したことを表している。

【0041】実施例2

実施例1では、基板表面と前記溶液の液面との相対位置を、基板自体を移動させて、変化させる方法および装置について説明したが、本発明では、フォトレジスト膜除去溶液の液面を変位させることにより制御することも可能である。図4に、溶液の液面を変位させる場合の装置の例を示す。図4に示す装置（A2）は、基本的には図1に示す装置（A1）と同様の構成から成る（原料ガスは酸素を含むガスであり、実施例1に記載のフォトレジスト膜除去溶液がいずれも使用できる）。しかしながら、本実施例の装置（A2）では、密閉容器7内でのカセット移動機構10による基板8の上下移動は必須ではない。密閉容器7内の反応槽6'には、自動開閉口61が設けられており、これにより、オゾン化溶液5の液面の変位を制御する。自動開閉口61は、反応槽6'のいずれの壁面または底面に設けられてもよい。自動開閉口61によるオゾン化溶液5の液面の変位速度は、実施例1におけるカセット移動機構による基板の移動速度と同等であってよい。場合により、液面を連続的または断続的に移動させてよい。オゾン化溶液5の液面を変位させる速度等は、前述の図3についての記述を参照して制御するのが好ましい。

【0042】実施例3

本発明は、前述の方法および装置の別態様として、実施例1および2に記載の装置にさらに超音波発生手段を装備し、オゾン化溶液および基板に超音波振動を付与することによって処理能力を向上させる方法および装置も提供する。図5に、本実施例において使用するフォトレジスト膜除去装置（A3）の一実施例を示す（ただし、特記する素子および機能以外は、実施例1に記載の装置と同様であってよい）。本実施例に使用する装置（A3）において、超音波発生手段71は、従来公知のものであってよい。図5において、超音波発生手段71は、密閉容器7の底部に装備されているが、オゾン化溶液および基板に有効に超音波振動を付与できるのであれば、設置される場所は限定されず、例えば、反応槽底部に設置されてもよい。

【0043】図5において、先ず、原料ガス（酸素を含むガス；図示せず）を、ブロー116を介してオゾン発生器1に送気する。一部がオゾン化したガスを膜式溶解モジュール21に供給し、ポンプ4から供給される溶液と混合してオゾン化溶液とし、これを、供給管114を通じて密閉容器7内の反応槽6へ供給する。溶液に溶解されなかった余剰のガスは、循環して、再度ブロー116およびオ

ゾン発生器1を通じて、再度膜式溶解モジュール21に送気される。ここで、循環されるガスが若干の水分を含む場合、オゾン発生器1内でのオゾン発生効率が経時的に低下することがある。本実施例では、プロア116とオゾン発生器1の間に冷却型除湿器115を設置することで、このような水分を除去し、オゾン発生器1内でのオゾン発生効率の経時変化を抑制する。

【0044】オゾン化溶液を満たした反応槽内に、基板全体を浸漬する。超音波発生手段を作動すると、オゾン化溶液および基板に振動が伝搬する。この振動により、基板のフォトレジスト膜表面を被覆していた溶液の膜が破壊される。それにより、フォトレジスト膜表面とオゾン化溶液との接触頻度が高まり、フォトレジスト膜の除去速度が顕著に向上する。

【0045】実施例4

本実施例では、オゾンガスをフォトレジスト膜除去溶液と別個に供給する方法およびそれに使用する装置(A4)について説明する。図6は、密閉容器内に、フォトレジスト膜除去溶液を入れる反応槽と基板を上下に移動させるカセット移動機構を、および外部から密閉容器内へフォトレジスト膜除去溶液とオゾン化ガスを別個に供給するための各供給管をそれぞれ設けたフォトレジスト膜除去装置(A4)を示す。ここで、オゾン化ガス110は、溶液と混合せず、オゾン発生器1から供給管112を介して直接、密閉容器7内に供給されるため、高濃度のオゾンガスが供給できる。また、フォトレジスト膜除去溶液5は、循環させる必要がないことから、必要な量をその都度、溶液供給管117から供給するものとする。ただし、特記する素子および機能以外は、実施例1に記載の装置と同様であってよい。本実施例では、まず、基板8全体を前記溶液5中に浸漬する。次に、基板8全体を引き上げ、別個に供給されるオゾン化ガス110と接触させる、これにより、フォトレジスト膜表面に溶液の薄膜が形成され、オゾン化ガスが浸透し易くなり、膜の除去速度がより改善される。

【0046】本実施例において、フォトレジスト膜除去溶液は、実施例1に記載したものがいずれも使用できるが、フォトレジスト膜表面に溶液の薄膜を形成し易くかつ蒸発し易い点から、特に、イソプロピルアルコールが好適である。

【0047】本実施例では、フォトレジスト膜の分解速度を向上させ、かつ表面に形成される溶液の膜の蒸発を促進するために、フォトレジスト膜除去溶液を、通常使用される加熱手段(図6中、11)により加熱してもよい。加熱手段の設置により、分解または剥離により低分子量化したフォトレジスト膜片等を効率よく分解して、溶液の交換頻度を抑制することもできる。この場合、フォトレジスト膜除去溶液は、100℃までの任意の温度に加熱してよい。

【0048】実施例5

本実施例の特徴は、オゾン化ガスと噴霧形態のフォトレジスト膜除去溶液をそれぞれ別個に、連続してまたは断続的に供給することである。本実施例では、例えば、図7に示すようなフォトレジスト膜除去装置(A5)を使用する。この装置(A5)は、密閉容器7にオゾン化ガスを供給するための供給管112、フォトレジスト膜除去溶液をミスト形態で供給するための送液管302、洗浄用溶液を噴霧形態で供給するための溶液噴射管300並びに過剰のオゾン化ガス110および/または使用後のフォトレジスト膜除去溶液31および洗浄液31'を回収して処理するための各処理設備151および131を含む。基板8は、密閉容器7内に任意の手段(図示せず)により固定されている。

【0049】前記装置(A5)におけるフォトレジスト膜の除去は、最初に基板8を密閉容器7内に固定する。次に、フォトレジスト膜除去溶液を加湿器301を介して送液管302から噴霧する。ここで使用するフォトレジスト膜除去溶液は、実施例1に記載のものと同じであってよい。また、前記溶液の噴霧は、連続的または間欠的であってよい。ここで、前記溶液の噴霧量は、処理する基板の大きさやフォトレジスト膜の厚さに依存して変化してよい。溶液の噴霧と同時にまたは前後して、オゾン発生器1で発生したオゾン化ガス110を密閉容器7内へ供給する。

【0050】供給されたミスト状のフォトレジスト膜除去溶液31によって、基板表面のフォトレジスト膜上に薄い被膜が形成される。次いで、雰囲気中に存在するオゾンガスとの作用により前記膜が酸化分解または剥離され、分解または剥離された低分子量のフォトレジスト材料が被膜中に溶解される。酸化分解により溶液の被膜中にフォトレジスト成分が溶け込むと、オゾン化ガスは、溶液に溶け込んだフォトレジスト成分の分解に消費されて、基板上のフォトレジスト膜まで十分に供給されなくなる。そのため、前記フォトレジスト膜除去溶液と同じ溶液または純水を洗浄液として、噴射口300から基板8に一定の時間毎に噴霧して、基板表面を洗浄することが望ましく、好ましくは、実施例1において間欠的に基板を移動する際と同様の時間間隔(例えば、0.5~2分置きに10秒~1分間噴射する等)で行なうことができる。

【0051】その後、溶液の噴霧、オゾンガスとの接触による酸化分解およびそれらの洗浄工程を1パスとし、これを数回繰り返すことにより、より高速にフォトレジスト膜を除去することが可能である。

【0052】上記プロセスにより発生する、余剰のオゾン化ガス110、使用後のフォトレジスト膜除去溶液31および洗浄液31'は、溶液処理槽151または排オゾン処理器13によって回収および/または処理されて、廃棄または再使用に付することができる。溶液処理槽151は、処理効率を高めるために、既知のヒーター等の加熱手段11を装

備していてもよい。本実施例の方法および装置は、廃液および排気処理まで考慮したものであり、これにより、極めて高速のフォトリソ膜除去処理が実現できる。

【0053】

【発明の効果】本発明の方法によれば、処理しようとする基板表面と前記溶液の液面との相対位置を変化させることによって、フォトリソ膜とオゾンガスおよびフォトリソ膜除去溶液との接触頻度が高まり、フォトリソ膜の分解除去速度を促進することができる。

【0054】また、本発明で使用するフォトリソ膜除去溶液は、オゾンを溶解できるものであれば、純水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液または有機溶媒から選ばれる従来既知の溶媒がいずれも使用できる。本発明では、例えば、オゾンをフォトリソ膜除去溶液中に混入させることによりオゾンおよびフォトリソ膜除去溶液を同時に供給できるため、フォトリソ膜の分解除去速度をさらに促進することができる。また、オゾンおよびフォトリソ膜除去溶液をそれぞれ別個に供給することも可能であることから、原料コストの調整が容易である。

【0055】本発明によれば、前記相対位置の変化は、基板底部が前記溶液の液面上に存在する位置から基板上部が前記溶液の液面下にある位置までの任意の範囲において、基板自体を上下に移動させるか、またはフォトリソ膜除去溶液の液面を変位させることにより可能であり、これにより、基板全面に互る均一なフォトリソ膜の除去処理が可能となる。

【0056】処理系内に超音波振動を与えることによって、前記分解除去速度をさらに向上することも可能である。

【0057】本発明の方法およびそれに使用される装置において、フォトリソ膜除去溶液を蒸気またはミスト形態として使用すると、高濃度のオゾンガスとの接触によってフォトリソ膜の低分子量化がさらに促進され、その後、噴霧状のフォトリソ膜除去溶液で洗い流すことにより、酸分解および剥離速度を顕著に向上できる。

【0058】本発明の装置内には、作業後、余剰のオゾンガスおよび／またはフォトリソ膜除去溶液を回収して処理するための処理槽を組み込むことにより、フォトリソ膜を除去するのに使用する原料の量を最小限にすることも可能である。

【0059】さらに、本発明の装置は、余剰のオゾンガ

スやフォトリソ膜除去溶液の排出に関し、回収および処理するために処理槽を有し、それにより無害なガスあるいは溶液として排出できるため、環境に悪影響を及ぼさない。また、本発明の装置は、密閉された系内で操作されるため、原料を蒸気やミストとして使用する場合も、大気中に有害なガスや蒸気が飛散し得ない。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1に係る本発明のフォトリソ膜除去装置を表す模式的な断面図である。

【図2】 本発明のフォトリソ膜除去方法によるフォトリソ膜の除去を表す概念図である。

【図3】 本発明のフォトリソ膜除去方法における、処理時間に対する半導体基板とフォトリソ膜除去溶液の液面との相対位置を表す概念図である。

【図4】 実施例2に係る本発明のフォトリソ膜除去装置を表す模式的な断面図である。

【図5】 実施例3に係る本発明のフォトリソ膜除去装置を表す模式的な断面図である。

【図6】 実施例4に係る本発明のフォトリソ膜除去装置を表す模式的な断面図である。

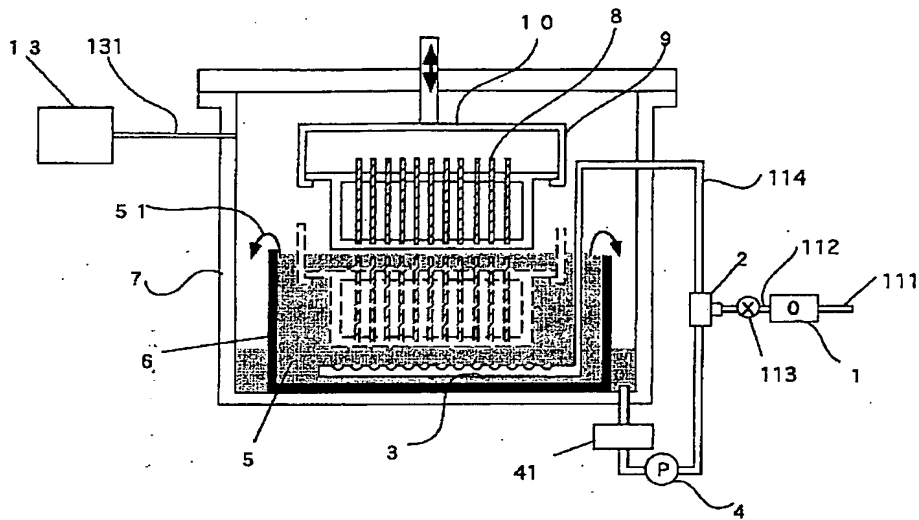
【図7】 実施例5に係る本発明のフォトリソ膜除去装置を表す模式的な断面図である。

【図8】 先行技術に記載のフォトリソ膜除去装置を表す模式的な断面図である。

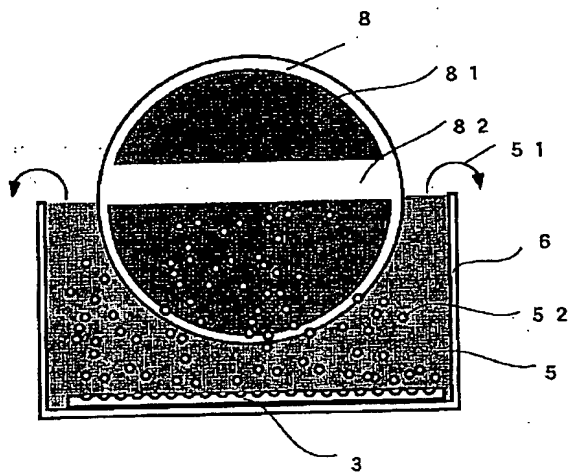
【符号の説明】

1…オゾン発生器、2…エジェクター、3…オゾン化溶液噴射管、3'…オゾン化ガス噴射孔、4…ポンプ、5…オゾン化溶液、5'…熱濃硫酸、6、6'…反応槽、6''…石英製容器、7…密閉容器、8、8'…基板、9、9'…基板カセット、10…カセット移動機構、11…加熱手段、13…排オゾン処理器、21…膜式溶解モジュール、31…フォトリソ膜除去溶液、31'…洗浄液、41…フィルター、51…オゾン化溶液のオーバーフロー方向、52…オゾンガス気泡、61…自動開閉口、71…超音波発生手段、81…フォトリソ膜、82…気液界面付近、110…オゾン化ガス、111…原料ガス供給管、112…オゾン化ガス供給管、113…逆止弁、114…オゾン化溶液供給管、115…冷却型除湿器、116…ブロア、117…フォトリソ膜除去溶液供給管、118…溶液用ドレイン、119…バルブ、120…石英製送気管、131…排ガス送気管、132…送風機、140…洗浄液送液管、151…溶液処理槽、300…洗浄液噴射口、301…加湿器。

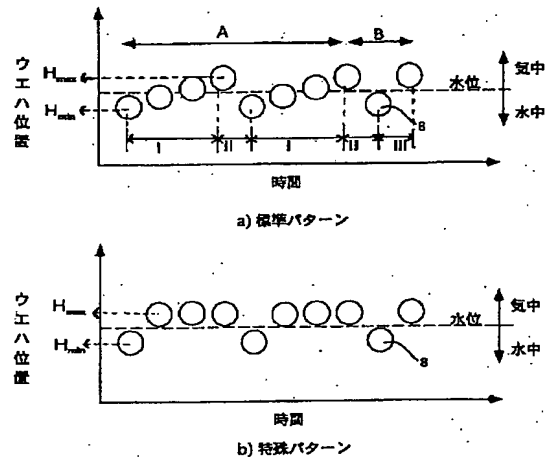
【図1】



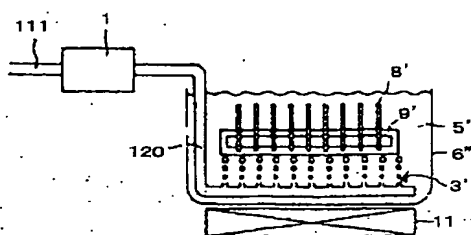
【図2】



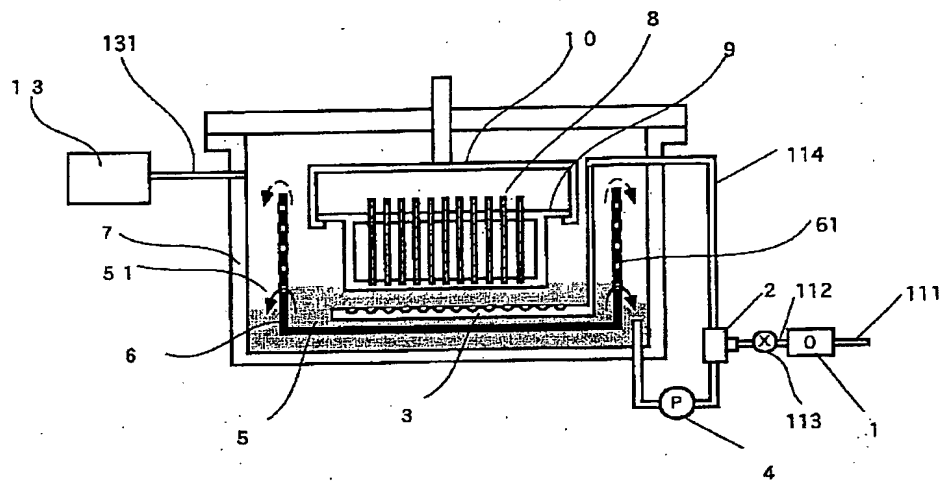
【図3】



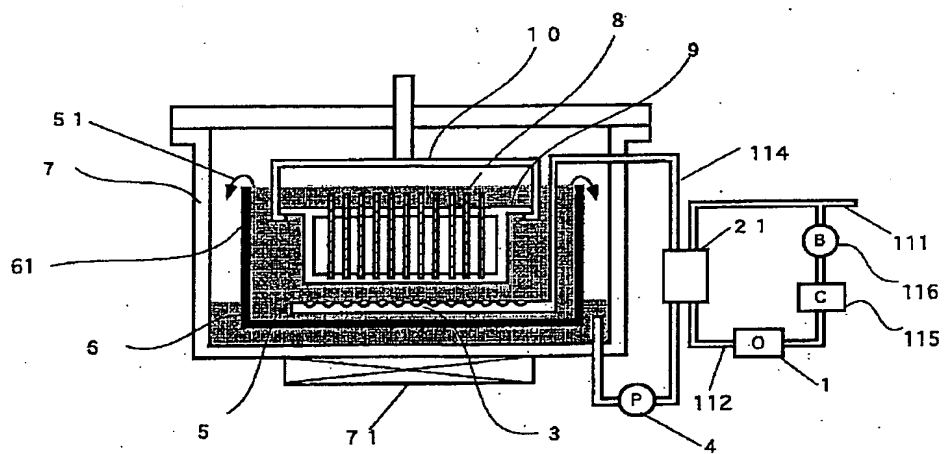
【図8】



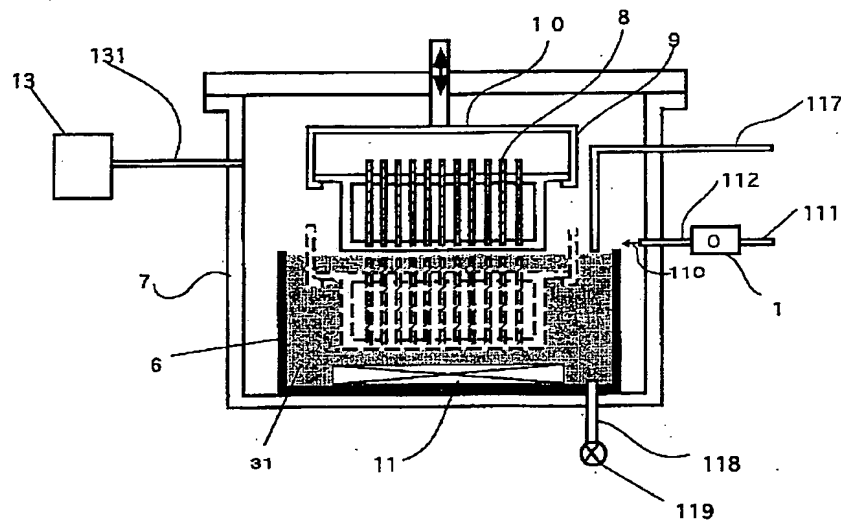
【図4】



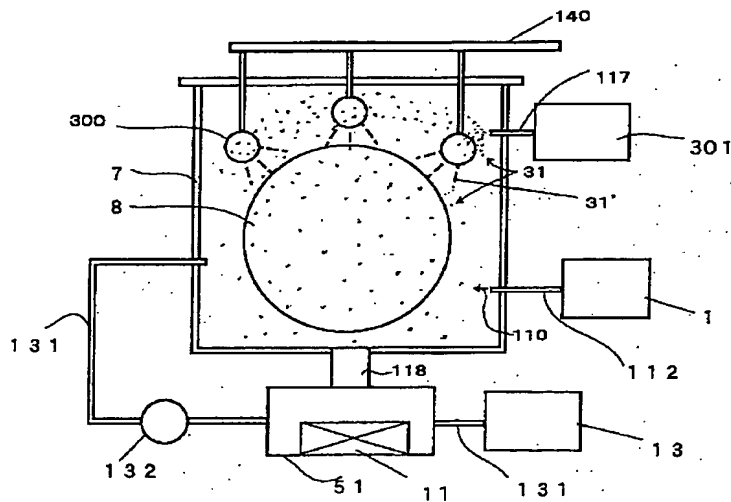
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
// C 2 3 F 1/00

識別記号
1 0 4

F I
H O I L 21/306

テーマコード(参考)
Z

(72) 発明者 野田 清治
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

(72) 発明者 宮本 誠
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

(72) 発明者 葛本 昌樹
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

(72) 発明者 大森 雅司
静岡県島田市阿知ヶ谷25番地 島田理化工
業株式会社島田製作所内

(72)発明者 片岡 辰雄
静岡県島田市阿知ヶ谷25番地 島田理化工
業株式会社島田製作所内

F ターム (参考) 2H096 AA25 HA18 HA20 HA30 LA03
4K057 WA01 WB06 WC10 WK10 WM03
WM04 WM18 WN01
5F004 BC07 BD01 DB23 DB26 EA10
5F043 AA02 AA31 CC16 DD19 EE06
EE36
5F046 MA02 MA03 MA05 MA07 MA10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

✓